

HEAT-SHRINKABLE POLYESTER FILM

Publication number: JP2003049006 (A)

Publication date: 2003-02-21

Inventor(s): HAYAKAWA SATOSHI; TAHODA TADASHI; TAKEGAWA YOSHIKI; ITO KATSUYA; YONEDA SHIGERU; NOSE KATSUHIKO +

Applicant(s): TOYO BOSEKI +

Classification:

- International: C08J5/18; B29C61/06; B32B27/36; C08K3/00; C08K5/00; C08L67/02; B29K67/00; B29K105/02; B29K105/32; B29L7/00; B29L9/00; C08J5/18; B29C61/06; B32B27/36; C08K3/00; C08K5/00; C08L67/00; (IPC1-7): C08J5/18; B29C61/06; B32B27/36; C08K3/00; C08K5/00; C08L67/02; B29K67/00; B29K105/02; B29K105/32; B29L7/00; B29L9/00

- European:

Application number: JP20010237026 20010803

Priority number(s): JP20010237026 20010803

Abstract of JP 2003049006 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a heat-shrinkage polyester film having excellent shrinkage finishing properties and capable of preventing deterioration and discoloration of contents while maintaining visibility of the contents. **SOLUTION:** This heat-shrinkable polyester film comprises ≥ 5 mol% of a 1,4-cyclohexanedimethanol component in 100 mol% of a polyhydric alcohol component. The film has the following characteristics (1), (2) and (3). (1) $\leq 20\%$ light transmittance at 380 nm wavelength, (2) $\leq 60\%$ light transmittance at 400 nm wavelength and (3) $\leq 15\%$ value of haze.

of 2003-02-21 10:11:15 (UTC) from the database of Espacenet

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-49006

(P2003-49006A)

(43) 公開日 平成15年2月21日 (2003.2.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 F 0 7 1
B 2 9 C 61/06	Z A B	B 2 9 C 61/06	Z A B 4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36	4 F 2 1 0
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 0 2
5/00		5/00	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-237026(P2001-237026)

(22) 出願日 平成13年8月3日(2001.8.3)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 早川 聡

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東

洋紡績株式会社犬山工場内

(72) 発明者 多保田 規

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東

洋紡績株式会社犬山工場内

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルム

(57) 【要約】

【課題】 収縮仕上がり性に優れ、しかも内容物の視認性を維持しながら、内容物の変質や着色を防止できる熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供する。

【解決手段】 熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、多価アルコール成分100モル%のうち、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分を5モル%以上とする。このフィルムは、下記(1)、(2)及び(3)の特性を有している。

(1) 波長380nmの光線透過率が20%以下である

(2) 波長400nmの光線透過率が60%以下である

(3) ヘーズ値が15%以下である

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、多価アルコール成分 100 モル%のうち、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分が 5 モル%以上であり、下記 (1)、(2) 及び (3) の特性を有する熱収縮性ポリエステル系フィルム。

- (1) 波長 380 nm の光線透過率が 20 % 以下である
- (2) 波長 400 nm の光線透過率が 60 % 以下である
- (3) ヘーズ値が 15 % 以下である

【請求項 2】 前記フィルムが複数の層の積層フィルムであって、表面層を形成しない層の一部又は全部が低分子系紫外線カット剤を含有していることを特徴とする請求項 1 記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 3】 前記フィルムが高分子系紫外線カット剤を含有していることを特徴とする請求項 1 記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 4】 前記フィルムが無機系紫外線カット剤を含有し、この紫外線カット剤の粒径が 40 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 5】 多価アルコール成分 100 モル%中の前記 1, 4-シクロヘキサジメタノール成分の割合が 10 ~ 50 モル%である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 6】 (A) 温度 70 °C の温水に 10 秒間浸漬し、次いで温度 25 °C の水中に 10 秒間浸漬したとき、最大収縮方向の熱収縮率が 10 % 以上であり、

(B) 温度 85 °C の温水に 5 秒間浸漬し、次いで温度 25 °C の水中に 10 秒間浸漬したとき、最大収縮方向の熱収縮率が 30 % 以上であり、

(C) 温度 85 °C の温水に 5 秒間浸漬し、次いで温度 25 °C の水中に 10 秒間浸漬したとき、最大収縮方向と直交する方向の熱収縮率が 10 % 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 7】 フィルムの最大収縮方向に対する厚みの変位を、前記最大収縮方向の長さが 50 cm、幅が 5 cm の試験片を用いて測定したとき、下記式で表される厚み分布が 6 % 以下である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

厚み分布 = (最大厚み - 最小厚み) / 平均厚み × 100

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、さらに詳しくはラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 熱収縮性プラスチックフィルムは、加熱によって収縮する性質を利用して、収縮包装、キャップ

シール、ボトル用の収縮ラベル [例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET) 製ボトル、ポリエチレン製ボトル、ガラス製ボトルなどに用いる収縮ラベルなど] などの用途に広く用いられている。なかでもボトルの胴部に用いられる収縮ラベル (熱収縮性フィルム) としては、ポリ塩化ビニル系フィルム、ポリスチレン系フィルム、ポリエステル系フィルムなどが主として用いられている。

【0003】 しかしポリ塩化ビニル系フィルムは、耐熱性が低い上に、焼却時に塩化水素ガスを発生したり、ダイオキシンの原因となる等の問題を抱えている。一方、ポリスチレン系フィルムは、耐溶剤性に劣るため、印刷の際に特殊な組成のインキを使用しなければならない。さらに前記ポリ塩化ビニル系フィルムやポリスチレン系フィルムは、PET ボトルの収縮ラベルとして用いると、ボトルをリサイクル利用する際に、ボトルとラベルとを分離しなければならないという問題がある。

【0004】 ポリエステル系フィルムは、前記問題がないため、ポリ塩化ビニル系フィルムやポリスチレン系フィルムに代わる収縮ラベルとして非常に期待されており、PET 容器の使用量増大に伴って、使用量も増加傾向にある。

【0005】 しかし、熱収縮性ポリエステル系フィルムは、さらなる収縮特性の改良が求められている。例えば、収縮率が不足するために、ボトルへのフィルムの密着性に劣ることがあり、ボトルの口部の収縮が不十分になることがある。

【0006】 なお熱収縮性フィルムを用いてボトルを被覆加工する場合、従来、熱収縮性フィルムを印刷した後 (印刷工程)、前記フィルムをラベル (筒状ラベル)、チューブ、袋などの形態に加工している。そして、これら加工フィルムをボトルに装着した後、ベルトコンベアーなどに乗せて加熱用トンネル (収縮トンネル) を通過させ、熱収縮させて容器に密着させている。前記収縮トンネルとしては、スチームを吹きつけて熱収縮させる方式のスチームトンネル、熱風を吹きつけて熱収縮させる方式の熱風トンネルなどが用いられている。

【0007】 スチームトンネルを用いると、熱風トンネルを用いる場合に比べ伝熱効率に優れており均一に加熱収縮させることが可能であるため、良好な収縮仕上がり外観を得ることができる。しかしスチームトンネルを用いても、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、ポリ塩化ビニル系フィルムやポリスチレン系フィルムに比べると収縮仕上がり性が余りよくないという問題がある。

【0008】 さらに熱風トンネルは、スチームトンネルを用いる場合に比べ熱収縮の際に温度斑が生じやすい特性を有している。そのため、ポリ塩化ビニル系フィルムやポリスチレン系フィルムよりも収縮仕上がり性が劣るポリエステル系フィルムを熱収縮させると、収縮白化、

収縮斑、シワ、歪みなどが発生し易くなり、特に収縮白化が製品外観上問題となっている。

【0009】加えて熱収縮性フィルムは、最近、ボトル（容器）の内容物を紫外線から保護することを目的として使用するケースが増えてきている。従来は、上述のポリ塩化ビニル系フィルムのうち紫外線カットタイプの収縮フィルムが用いられているが、上述の低耐熱性、塩化水素ガス発生、ダイオキシン副生、リサイクルの困難性などの理由により、他の素材（例えば、ポリエステル系フィルム）の紫外線カットタイプの収縮フィルムが求められている。要求される紫外線のカット性は内容物によって異なるものの、内容物が食品や飲料などの場合、長波長領域の紫外線（360～400nm程度）で内容物が変質したり着色したりするため、長波長領域の紫外線、特に380nm～400nmの紫外線をカットすることが重要である。しかしながら、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、上記の長波長領域の紫外線をカットすることはできない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、ポリエステル系フィルムであっても、収縮仕上がり性に優れ、しかも内容物の視認性を維持しながら、内容物の変質や着色を防止できる熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供する点にある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成し得た本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムとは、多価アルコール成分100モル%のうち、1，4-シクロヘキサジメタノール成分が5モル%以上であり、特性1：波長380nmの光線透過率が20%以下である、特性2：波長400nmの光線透過率が60%以下である、特性3：ヘーズ値が15%以下であるなどの特性を備えている点に要旨を有するものである。このようなフィルムを用いれば、フィルムの収縮仕上がり性を高めることができる。しかも高いヘーズ値を維持しながら、波長380～400nmの紫外線をカットできるため、本発明のフィルムを用いて容器を被覆した場合に、内容物の視認性を低下させることなく紫外線をカットでき、内容物の着色や変質を防止できる。

【0012】前記フィルムは、種々の紫外線カット剤（低分子系紫外線カット剤、高分子系紫外線カット剤、無機系紫外線カット剤など）を含有している。低分子系紫外線カット剤を含有する場合、前記フィルムは複数の層の積層フィルムであることが多く、表面層を形成しない層の一部又は全部に前記低分子系紫外線カット剤が含まれることが多い。また無機系紫外線カット剤を含有する場合、紫外線カット剤の粒径は40nm以下であることが多い。紫外線カット剤の種類やその含有の形態を適宜選択することによって、高いヘーズ値を維持しながら

ら、波長380～400nmの紫外線をカットすることができる。

【0013】前記フィルムは、多価アルコール成分100モル%中の1，4-シクロヘキサジメタノールの割合が10～50モル%であるのが望ましい。1，4-シクロヘキサジメタノールの割合を前記範囲に調節すると、収縮白化や収縮斑を著しく抑制することができる。

【0014】上述のようにして1，4-シクロヘキサジメタノールの割合を調節したフィルムは、（A）温度70℃の温水に10秒間浸漬し、次いで温度25℃の水中に10秒間浸漬したとき、最大収縮方向の熱収縮率が10%以上であり、（B）温度85℃の温水に5秒間浸漬し、次いで温度25℃の水中に10秒間浸漬したとき、最大収縮方向の熱収縮率が30%以上であり、

（C）温度85℃の温水に5秒間浸漬し、次いで温度25℃の水中に10秒間浸漬したとき、最大収縮方向と直交する方向の熱収縮率が10%以下であることが多い。このようなフィルムは、十分な収縮性を有しており、ボトルをしっかりと被覆することができ、しかも収縮時にフィルムがボトルから飛び上がる（ずり上がる）ことがない。

【0015】前記フィルムは、延伸条件などを適宜制御することによって、厚みの均一性に優れていてもよい。例えば、フィルムの最大収縮方向に対する厚みの変位を、前記最大収縮方向の長さが50cm、幅が5cmの試験片を用いて測定したとき、下記式で表される厚み分布が6%以下であるのが望ましい。

【0016】厚み分布＝（最大厚み－最小厚み）／平均厚み×100

厚みの均一性を高めると、フィルムの加工性を高めることができ、さらには印刷時の色ズレも防止できる。

【0017】なお本明細書において、用語「未延伸フィルム」には、フィルム送りの為に必要な張力が作用したフィルムも含まれる。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、紫外線のカット性に優れている。そのため、容器（ボトルなど）の被覆材として使用した場合に、内容物（食品、飲料など）の変質や着色を防止できる。具体的には、波長380nmの光線透過率は20%以下（0%を含む）、好ましくは10%以下、さらに好ましくは5%以下であり、波長400nmの光線透過率は60%以下（0%を含む）、好ましくは50%以下、さらに好ましくは30%以下である。なお波長400nmの光線透過率が小さ過ぎるとフィルムが着色する場合がある。フィルムの着色を防ぐ場合には、波長400nmの光線透過率は、5%以上（例えば、10%以上、特に20%以上）であってもよい。

【0019】また本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、紫外線のカット性に優れている一方で、自然光

(可視光など)に対する透過性が優れている。そのため容器内の内容物の視認性に優れている。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムのヘーズ値は１５％以下、好ましくは１０％以下、さらに好ましくは８％以下である。

【0020】前記紫外線カット性及び自然光透過性を達成する手段の詳細については後述するが、紫外線カット剤（低分子系紫外線カット剤、高分子系紫外線カット剤、無機系紫外線カット剤など）をフィルムに含有させると共に、紫外線カット剤の種類や含有形態などを適切に選択することによって達成することができる。

【0021】前記熱収縮性ポリエステル系フィルムは、厚みが略均一であるのが望ましい。厚みが不均一であると、フィルムに多色印刷する際にフィルムにシワが入り易くなったり、フィルム走行中に蛇行が発生し易くなるため、加工性が低下し、さらには色ズレが生じる場合がある。さらに溶剤接着によってフィルムをチューブ等に加工する際にも、接着部分の重ね合わせが困難になる。加えてフィルムをロール状に巻いた状態で部分的な巻き硬度の差が発生する場合があり、フィルムに弛みや皺が発生し、フィルムの外観を大きく損なう場合がある。

【0022】厚みの均一性については、下記式で表される厚み分布によって評価できる。

【0023】厚み分布＝（最大厚み－最小厚み）／平均厚み×100

前記最大厚み、最小厚み、及び平均厚みは、前記最大収縮方向の長さが50 cm、幅が5 cmとなるようにフィルムから試験片を切り取り、接触式厚み計を用いて最大収縮方向に対する厚みの変位を測定することによって求めることができる。

【0024】熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚み分布は、例えば、6%以下、好ましくは5%以下、さらに好ましくは4%以下である。

【0025】詳細については後述するが、所定の条件でフィルムを延伸することによって、フィルムの厚み分布を前記所定の範囲に制御することができる。

【0026】前記熱収縮性フィルムは、低温（例えば、50～90℃程度の温度）における熱収縮性に優れているのが好ましい。例えば、前記フィルムは、（Ａ）温度70℃における最大収縮方向の熱収縮率、（Ｂ）温度85℃における最大収縮方向の熱収縮率、及び（Ｃ）温度85℃における最大収縮方向と直交する方向の熱収縮率が下記に示す通りであるのが望ましい。

【0027】(A) 温度70℃における最大収縮方向の熱収縮率

温度70℃の温水に10秒間浸漬し、次いで温度25℃の水中に10秒間浸漬したとき、最大収縮方向の熱収縮率が10%以上（好ましくは15%以上、さらに好ましくは20%以上）であるのが望ましい。前記熱収縮率が10%未満であると、フィルムの低温収縮性が不足する

ため、フィルムを容器に密着させるためには収縮温度を
高する必要が生じ、収縮仕上がり性が低下する場合がある。

【0028】なお温度70℃における前記熱収縮率は、通常、50%以下である。熱収縮率が50%を超えると、フィルムを熱収縮させて容器（ボトルなど）に密着させる場合に、フィルムが飛び上がる（ずり上がる）場合がある。

【0029】(B) 温度85℃における最大収縮方向の熱収縮率

温度 85℃の温水に 5 秒間浸漬し、次いで温度 25℃の水中に 10 秒間浸漬したとき、最大収縮方向の熱収縮率が 30%以上（好ましくは 40%以上、さらに好ましくは 50%以上）であるのが望ましい。前記熱収縮率が 30%未満であると、フィルムをボトルに密着させる場合にボトルの口部の収縮量が不足する場合がある。

【0030】なお温度85℃における前記熱収縮率は、通常、95%以下である。熱収縮率が95%を超えると、フィルムを加熱して熱収縮させる熱収縮工程終了後にも、フィルムがさらに収縮してしまう場合があり、フィルムが飛び上がる（ずり上がる）場合がある。

(C) 温度85℃における最大収縮方向と直交する方向の熱収縮率

温度 85℃ の温水に 5 秒間浸漬し、次いで温度 25℃ の水中に 10 秒間浸漬したとき、最大収縮方向と直交する方向の熱収縮率が 10 % 以下（0 % を含む）、好ましくは 7 % 以下、さらに好ましくは 5 % 以下であるのが望ましい。最大収縮方向だけでなく、直交方向の熱収縮率まで大きくなると、フィルムに印刷を施して熱収縮させた際の図柄の歪みが生じる場合がある。またフィルム（ラベル）が最大収縮方向に収縮し過ぎる現象（タテヒケ）が生じる場合がある。

【0031】ここで、最大収縮方向とは、試料の最も多く収縮した方向の意味であり、最大収縮方向は、正方形の縦方向または横方向（または斜め方向）の長さで決められる。また、熱収縮率（％）は、 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の試料を、 $85^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の温水中に、無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の水中に無荷重状態で10秒間浸漬した後の、フィルムの縦および横方向（または斜め方向）の長さを測定し、下記式に従って求めた値である。

【0032】熱収縮率＝100×（収縮前の長さ－収縮後の長さ）÷（収縮前の長さ）

熱収縮性ポリエステル系フィルムは、最大収縮方向の熱収縮応力値（最大熱収縮応力値）が高い程好ましい。熱収縮応力値が高いと、容器を被覆した後でフィルム（ラベルなど）の緩み（特にボトルの口部の緩み）を防止できる。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの最大熱収縮応力値は、90℃の熱空气中、試験片幅20mm、チャック間距離100mmの条件で熱収縮試験を行

ったとき、通常、3 MPa 以上、好ましくは 3.5 MPa 以上、さらに好ましくは 4 MPa 以上である。なお熱収縮応力値が高すぎると、フィルムの滑剤周辺にボイドを生じ、フィルムの透明性（ヘーズ値）が悪化する場合がある。そのため前記熱収縮応力値は、例えば、16 MPa 以下、好ましくは 15 MPa 以下、さらに好ましくは 14 MPa 以下である。

【0033】なお前記最大熱収縮応力値は、以下のようにして測定する。

【0034】（１）熱収縮性フィルムから、最大収縮方向の長さが 200 mm、幅 20 mm の試験片を切り出す、（２）熱風式加熱炉を備えた引張試験機（例えば、東洋精機製「テンシロン」）の加熱炉内を 90℃ に加熱する、（３）送風を止め、加熱炉内に試験片をセットする。チャック間距離は 100 mm（一定）とする、

（４）加熱炉の扉を速やかに閉めて、送風を再開し、熱収縮応力を検出・測定する、（５）チャートから最大値を読み取り、これを最大熱収縮応力値（MPa）とする。

【0035】前記所定の熱収縮率を達成するためには、ポリエステル系フィルムの組成を調整するのが有効である。またポリエステル系フィルムの組成を調整することによって、最大熱収縮応力値を前記所定の範囲に制御することもできる。すなわち、詳細は後述するが、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、結晶性ユニット（エチレンテレフタレートユニットなど）をポリエステルのベース成分とすることが望ましい。前記結晶性ユニットは、ポリエステル系フィルムの結晶化度を高める役割があるため、フィルムの耐破れ性、強度、耐熱性等を発揮させることができる。ところが結晶性ユニットだけでは、熱収縮性が低い。そこで本発明では、ポリエステル系フィルムとして、多価アルコール成分の一部が 1, 4-シクロヘキサジメタノール（CHDM）成分であるポリエステル系フィルムを使用している。CHDM によってポリエステル系フィルムの非晶化度合いを高め、熱収縮性を高めることができる。

【0036】より詳細には、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、単独又は複数のポリエステルを用いて得られるフィルムであり、ポリエステルを構成するジカルボン酸成分と、多価アルコール成分とを含んでいる。そして多価アルコール成分は、多価アルコール成分全体（100モル％）に対して、5モル％以上の 1, 4-シクロヘキサジメタノール成分を含有するように調製されている。1, 4-シクロヘキサジメタノール成分の割合を 5モル％以上にすると、フィルムの非晶化度合いを高めることができ、所定の熱収縮率を達成することができる。また所定の最大熱収縮応力値を達成することも可能である。さらには収縮仕上がり性（収縮白化の抑制、収縮斑の抑制、シワの抑制、歪み抑制、及び／又はタテヒケの抑制など）も高めることができる。なお熱

収縮性フィルムは、溶剤（テトラヒドロフランや 1, 3-ジオキソランなど）を用いて接着することにより、ラベル（筒状ラベル）、チューブ、袋等の形態に加工することが多いが、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分の割合を 5モル％以上にすると、通常、溶剤接着性も高めることができる。

【0037】ところで、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいては、熱収縮工程でフィルムが加熱されてある温度まで到達した場合、フィルムを構成するポリエステル組成によっては熱収縮率が飽和してしまい、それ以上高温に加熱しても、それ以上の収縮が得られないことがある。このようなフィルムは、比較的低温で熱収縮することができる利点があるが、前記熱風トンネルで熱収縮させた場合や、熱収縮前に 30℃ 以上の雰囲気下で長期間保管した後で熱収縮させた場合に、収縮白化現象が起こり易い。この収縮白化現象の原因は、ポリエステルの分子鎖が部分的に結晶化し、結晶部分の光の屈折率が非晶部分と異なるためと考えられる。

【0038】しかし本発明者等は、多価アルコール成分 100モル％中、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分の割合を 10モル％以上とすることで、上記収縮白化を著しく抑制し得ることを見出した。さらに収縮斑も著しく抑制できる。1, 4-シクロヘキサジメタノール成分の量は 12モル％以上がより好ましく、14モル％以上がさらに好ましい。

【0039】一方、多価アルコール成分 100モル％中、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分は 50モル％以下に抑制することが望まれる。1, 4-シクロヘキサジメタノール成分が多すぎると、フィルムの収縮率が必要以上に高くなり過ぎて、熱収縮工程でラベルの位置ずれや図柄の歪みが発生する恐れがある。また、フィルムの耐溶剤性が低下するため、印刷工程でインキの溶媒（酢酸エチル等）によってフィルムの白化が起きたり、フィルムの耐破れ性が低下するため好ましくない。従って、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分は 45モル％以下がより好ましく、40モル％以下がさらに好ましく、30モル％以下が特に好ましい。

【0040】フィルムの耐破れ性、強度、耐熱性等を考慮すれば、ポリエステル中の結晶性ユニット（エチレンテレフタレートユニットなど）が 50モル％以上になるようにポリエステルを選択することが好ましい。従って、多価カルボン酸成分 100モル％中、テレフタル酸成分は 50モル％以上であるのが好ましい。また多価アルコール成分 100モル％中、エチレングリコール成分は 50モル％以上であるのが好ましい。結晶性ユニットは、55モル％以上がより好ましく、60モル％以上がさらに好ましい。ただし、本発明では、多価アルコール成分 100モル％中、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分が 5モル％以上であるため、エチレングリコール成分は 95モル％以下である。

【0041】なお本発明のフィルムは、前記1, 4-シクロヘキサジメタノール成分及びエチレングリコール成分以外の他の多価アルコール成分を含有していてもよい。他の多価アルコール成分は、ジオール成分であってもよく、三価以上のアルコール成分であってもよい。ジオール成分を形成するジオールには、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等のアルキレングリコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ビスフェノール化合物またはその誘導体のアルキレンオキサイド付加物などのエーテルグリコール類；ダイマージオールなどが含まれる。三価以上のアルコールには、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどが含まれる。

【0042】好ましい他の多価アルコール成分には、炭素数が3~6程度のジオール（プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオールなど）などが含まれる。炭素数が3~6程度のジオールを含有させると、ポリエステル系フィルムのガラス転移温度（ T_g ）を下げることができ、フィルムの低温収縮性を高めることができる。炭素数が3~6程度のジオールを含有させる場合、フィルムのガラス転移温度（ T_g ）を、例えば、60~75℃程度に調節することができる。

【0043】炭素数3~6のジオールを用いる場合、炭素数3~6のジオール成分と1, 4-シクロヘキサジメタノール成分との合計量が、前記1, 4-シクロヘキサジメタノール成分の量と同程度（すなわち、多価アルコール成分100モル%中、5モル%以上、好ましくは10~50モル%、さらに好ましくは12~45モル%、特に14~40モル%）であってもよい。なお炭素数3~6のジオール成分の割合は、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分100モルに対して、例えば、6~600モル程度、好ましくは7~500モル程度、さらに好ましくは8~400モル程度である。

【0044】またジカルボン酸成分を形成するジカルボン酸類としては、前記結晶性ユニットを形成するジカルボン酸類（テレフタル酸、そのエステル形成誘導体など）に加えて種々のジカルボン酸類が使用でき、種々の芳香族ジカルボン酸、そのエステル形成誘導体、種々の脂肪族ジカルボン酸等が利用可能である。芳香族ジカルボン酸としては、前記テレフタル酸の他に、例えば、イソフタル酸、ナフタレン-1, 4-もしくは-2, 6-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等が挙げられる。またエステル誘導体としてはジアルキルエステル、ジアリールエステル等の誘導体が挙げられる。

脂肪族ジカルボン酸としては、ダイマー酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、シュウ酸、コハク酸等が挙げられる。

【0045】なおジカルボン酸類として脂肪族ジカルボン酸類を使用する場合、ジカルボン酸成分100モル%に対する脂肪族ジカルボン酸類の割合は、3モル%未満であるのが好ましい。脂肪族ジカルボン酸類の割合が多すぎると、熱収縮性フィルムを高速でボトルに装着する高速装着作業時に、フィルムの腰の強さが不足する場合がある。

【0046】本発明では前記ジカルボン酸類に加えて、 p -オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の三価以上のカルボン酸を必要に応じて併用してもよい。

【0047】またポリエステルは、必ずしも前記ジカルボン酸類及び多価アルコールから製造する必要はなく、ラクトン類（ ϵ -カプロラクトンなど）の開環重合によって製造してもよい。前記ジカルボン酸成分及び多価アルコール成分中の各成分の割合（モル%）を算出する場合、ラクトン類の開環成分は、ジカルボン酸成分及び多価アルコール成分のいずれにも該当するものとして計算する。

【0048】ポリエステルは常法により溶融重合することによって製造できる。重合法としては、ジカルボン酸とグリコール類とを直接反応させて得られたオリゴマーを重縮合する方法（直接重合法）、ジカルボン酸のジメチルエステル体とグリコールとをエステル交換反応させたのちに重縮合する方法（エステル交換法）などが挙げられ、任意の製造法を適用することができる。また、その他の重合方法によってポリエステルの製造してもよい。ポリエステルの重合度は、固有粘度にして0.5~1.3 dl/gのものが好ましい。

【0049】ポリエステルは、着色やゲル発生等の不都合を起こさないようにするため、酸化アンチモン、酸化ゲルマニウム、チタン化合物等の重合触媒以外に、金属塩類（酢酸マグネシウム、塩化マグネシウム等のMg塩；酢酸カルシウム、塩化カルシウム等のCa塩；酢酸マンガン、塩化マンガン等のMn塩；塩化亜鉛、酢酸亜鉛等のZn塩；塩化コバルト、酢酸コバルト等のCo塩など）、リン酸類（リン酸；リン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル等のリン酸エステル誘導体など）などを含有していてもよい。

【0050】ポリエステルに対する金属塩の割合は、金属イオンの質量として、300ppm（質量基準）以下程度であってもよく、ポリエステルに対するリン酸類の割合は、リン（P）原子として、200ppm（質量基準）以下程度であってもよい。上記重合触媒以外の金属イオンの総量がポリエステルに対し300ppm（質量基準）を超えると、またはP量が200ppm（質量基準）を超えるとポリエステルの着色が顕著になるのみな

らず、ポリエステル耐熱性や耐加水分解性が著しく低下するため好ましくない。このとき、耐熱性、耐加水分解性等の点で、総P量(P)と総金属イオン量(M)とのモル原子比(P/M)は、0.4~1.0であることが好ましい。モル原子比(P/M)が0.4未満または1.0を超える場合には、フィルムが着色したり、フィルム中に粗大粒子が混入することがあるため好ましくない。

【0051】上記金属塩およびリン酸類の添加時期は特に限定しないが、一般的には、金属イオン類は原料仕込み時、すなわちエステル交換前またはエステル化前に、リン酸類は重縮合反応前に添加するのが好ましい。

【0052】また、必要に応じて、無機滑剤、有機滑剤、安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、抗菌剤などの種々の添加剤を添加することもできる。

【0053】ポリエステル系フィルムは、後述する公知の方法で得ることができるが、熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、多価アルコール成分の組成を特定の範囲に制御する手段としては、共重合ポリエステル(コポリエステル)を単独で使用する方式と、複数のポリエステをブレンドする方式〔例えば、互いに異なる複数のホモポリエステをブレンドする方式；ホモポリエステと共重合ポリエステとをブレンドする方式；互いに異なる複数の共重合ポリエステをブレンドする方式など〕がある。

【0054】共重合ポリエステを単独で使用する方式では、上記特定組成の多価アルコール成分を含む共重合ポリエステを用いればよい。一方、複数のポリエステをブレンドする方式は、ブレンド比率を変更するだけでフィルムの特性を容易に変更でき、多品種のフィルムの工業生産にも対応できるため、好ましく採用することができる。

【0055】フィルムの製造方法としては、具体的には、原料ポリエステチップを乾燥機(ホップドライヤー、パドルドライヤー、真空乾燥機など)を用いて乾燥し、押出機を用いて200~300℃の温度でフィルム状に押し出す方法が挙げられる。あるいは、未乾燥のポリエステ原料チップをベント式押出機内で水分を除去しながら同様にフィルム状に押し出す方法であってもよい。押出しに際してはTダイ法、チューブラ法など、既存の種々の方法が採用できる。また押出しに際しては、共押し出しによって積層フィルムを製造してもよく、通常の押し出しによって単層フィルムを製造してもよい。押し出し後は、キャストイングロールなどの冷却手段で急冷することによって、未延伸フィルムを得るのが望ましい。

【0056】フィルムに熱収縮性を付与するためには、前記未延伸フィルムに対して延伸処理を施す必要がある。なお延伸処理のタイミングは特に限定されず、例えば、前記冷却手段(キャストイングロールなど)による

冷却後、一旦ロール状に巻き取り、このロールからフィルムを引き出して延伸処理してもよく、該冷却後、ロール状に巻き取ることなく連続的に延伸処理してもよい。

【0057】延伸方向(フィルムの最大収縮方向)は、フィルムの横(幅)方向であることが、生産効率上、実用的であるので、以下、最大収縮方向を横方向とする場合の延伸法の例を示す。なお、延伸方向(フィルムの最大収縮方向)をフィルム縦(長手)方向とする場合は、下記方法における延伸方向を90°変える等、通常の実作に準じて延伸すればよい。

【0058】横方向に延伸する場合、テンターなどの慣用の延伸手段を用いて延伸処理することができる。

【0059】延伸温度は、ガラス転移温度(Tg)-20℃以上(好ましくはTg-5℃以上)、Tg+40℃以下(好ましくはTg+15℃未満)とするのが望ましい。延伸温度が低すぎると、フィルムの熱収縮率が不足する場合があります、さらにはフィルムの透明性が低下する場合があります。一方、延伸温度が高すぎると、得られた熱収縮性フィルムを容器(ボトルなど)に高速装着する際にフィルムの腰の強さが不足する場合があります、さらにはフィルム厚みの均一性が低下する場合があります。

【0060】延伸倍率は、例えば、2.3~7.3倍程度、好ましくは2.5~6.0倍程度である。

【0061】延伸処理を行う場合、延伸に伴うフィルムの内部発熱を抑制し、延伸方向(幅方向など)のフィルム温度斑を小さくするのが望ましい。フィルムの温度斑を小さくすると、延伸後のフィルム(熱収縮性フィルム)の厚みの均一性を高めることができる。

【0062】前記内部発熱を抑制するためには、加熱条件を適宜制御して(例えば、熱風の供給速度を速くして)フィルムを加熱し易くするのが望ましい。加熱不足の部分があると延伸配向に伴う内部発熱が発生するのに対して、フィルムが十分に加熱されていると延伸時に分子鎖が滑りやすくなるため、内部発熱が発生しにくくなる。

【0063】前記加熱条件は熱伝達係数で示すと、例えば、熱伝達係数を0.0038J/cm²・sec・℃(0.0009カロリー/cm²・sec・℃)以上、好ましくは0.0046~0.0071J/cm²・sec・℃(0.0011~0.0017カロリー/cm²・sec・℃)とすればよい。

【0064】なお横方向に延伸する場合、テンターなどによる横方向への1軸延伸のみに限定されず、縦方向にも延伸する2軸延伸を行ってもよい。縦方向への延伸倍率は、例えば、1.0倍~4.0倍程度、好ましくは1.1倍~2.0倍程度である。2軸延伸のタイミングは特に限定されず、例えば、逐次2軸延伸、同時2軸延伸のいずれでもよく、必要に応じて、再延伸を行ってもよい。また、逐次2軸延伸を行う場合、延伸順序も特に限定されず、縦横、横縦、縦横縦、横縦横など、いずれ

の順序で延伸してもよい。

【0065】延伸処理後は、 $50^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ の範囲内の所定温度で、 $0\sim 15\%$ の伸張あるいは $0\sim 15\%$ の緩和をさせながら熱処理し、必要に応じて $40^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲内の所定温度でさらに熱処理をするのが望ましい。

【0066】なお本発明では、前記延伸処理に先立ってフィルムを予備加熱しておくことが望ましく、予備加熱においては加熱条件を適宜制御して（例えば、熱風の供給速度を遅くして）、フィルムを徐々に加熱するのが望ましい。予備加熱工程でフィルムを徐々に加熱すると、フィルムの温度分布を略均一にできるため、延伸後のフィルム（熱収縮性フィルム）の厚みの均一性を高めることができる。前記加熱条件は熱伝係数で示すと、例えば、 $0.00544\text{ J}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot^{\circ}\text{C}$ (0.0013 カロリー/ $\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot^{\circ}\text{C}$) 以下程度である。また予備加熱では、フィルム表面温度が $T_g+0^{\circ}\text{C}\sim T_g+60^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度になるまで加熱するのが好ましく、熱風の温度は $T_g+10^{\circ}\text{C}\sim T_g+90^{\circ}\text{C}$ 程度であるのが好ましい。

【0067】フィルムを延伸するに際しては、フィルム表面温度の変動を小さくできる設備を使用することが好ましい。すなわち、フィルムを延伸する際には、延伸前の予備加熱工程、延伸工程、延伸後の熱処理工程、緩和処理、再延伸処理工程などの種々の工程を経てフィルムを延伸することが多いが、特に予備加熱工程、延伸工程および延伸後の熱処理工程において、フィルムの表面温度の変動幅を小さくするのが好ましい。前記変動幅を小さくすると、フィルム全長に亘って同一温度で延伸や熱処理することができ、熱収縮挙動を均一化することができる。前記表面温度の変動幅は、任意のポイントにおいてフィルムの表面温度を測定したときの各ポイントの温度が、例えば、フィルムの平均温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内程度であることが好ましく、平均温度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内であることがさらに好ましい。

【0068】前記フィルム表面温度の変動を小さくできる設備としては、例えば、フィルムを加熱するための熱風の供給速度を制御するための風速制御手段（インバーターなど）を備えた設備、空気を安定的に加熱して前記熱風を調製するための加熱手段〔 500 kPa 以下（ $5\text{ kgf}/\text{cm}^2$ 以下）の低圧蒸気を熱源とする加熱手段など〕を備えた設備などが挙げられる。

【0069】そして本発明のポリエステル系フィルムでは、前記所定の紫外線カット性及び自然光透過性を達成するため、紫外線カット剤（低分子系紫外線カット剤、高分子系紫外線カット剤、無機系紫外線カット剤など）をフィルムに含有させると共に、紫外線カット剤の種類や含有形態などを適切に選択している。以下、紫外線カット剤の種類に分けてより詳細に説明する。

【0070】（１）低分子系紫外線カット剤を用いる場

合

低分子系紫外線カット剤は、紫外線を吸収可能な有機系の紫外線カット剤であって、可視光に対する屈折率がポリエステル系フィルムと近似しているため、自然光透過性を低下させる虞がない。しかし低分子系紫外線カット剤は、耐熱性が低い、及び／又は高温条件下で昇華性があるなどの理由により、十分な紫外線カット性が得られない場合がある。例えば、低分子系紫外線カット剤は、熔融状ポリエステルに練り込み、押し出し成形等によってフィルム化する方法（フィルム化工程）によってフィルム中に含有させることが多いものの、前記練り込み時や押し出し成形時に低分子系紫外線カット剤が分解したり、昇華したりするため、フィルムの紫外線カット性が低下したり、製造設備（製膜時に使用するキャストイングロールなど）を汚染する場合がある。

【0071】そこで本発明では、低分子系紫外線カット剤を用いる場合には、共押し出し等によって複数の層（例えば、３層、４層、５層などの３層以上の層）の積層フィルムを形成することとし、表面層を形成しない層（以下、内部層と称する）の一部又は全部（好ましくは全部）に低分子系紫外線カット剤を含有させている。内部層に低分子系紫外線カット剤を含有させると、少なくとも紫外線カット剤の昇華を防止することができ、フィルム化工程における紫外線カット剤の歩留まりを高めることができる。そのためフィルムの紫外線カット性を高めることができ、また製造設備の汚染を防止できる。

【0072】なお表面層には紫外線カット剤を含有させてもよく、含有させなくてもよい。

【0073】（２）高分子系紫外線カット剤を用いる場合

高分子系紫外線カット剤（ポリマー系紫外線カット剤）も、前記低分子系紫外線カット剤と同様に、紫外線を吸収可能な有機系の紫外線カット剤であって、可視光に対する屈折率がポリエステル系フィルムと近似しているため、自然光透過性を低下させる虞がない。また高分子系紫外線カット剤は、前記低分子系紫外線カット剤とは異なり、耐熱性の点で優れている。そのためフィルム化工程における熱分解を防止でき、紫外線カット剤の歩留まりを高めることができる。従って高分子系紫外線カット剤を用いる場合には、単層のポリエステル系フィルムに紫外線カット剤を含有させてもよい。

【0074】なお高分子系紫外線カット剤を用いる場合においても、前記低分子系紫外線カット剤を用いる場合と同様に、内部層の一部又は全部（好ましくは全部）に紫外線カット剤を含有させてもよい。内部層に紫外線カット剤を含有させると、高分子系紫外線カット剤が昇華性を有する場合であっても、紫外線カット剤の歩留まりを高めることができ、フィルムの紫外線カット性を高めることができる。また製造設備の汚染を防止できる。

【0075】（３）無機系紫外線カット剤を用いる場合

10

20

30

40

50

無機系紫外線カット剤は、紫外線を遮断することによって紫外線をカットすることができる。このカット剤は耐熱性に優れているため、フィルム化工程の歩留まりに優れており、フィルムの紫外線カット性を容易に高めることができる。しかし無機系紫外線カット剤は、前記有機系紫外線カット剤（低分子系紫外線カット剤、高分子系紫外線カット剤など）とは異なり、可視光に対する屈折率がポリエステル系フィルムと相違しているため、自然光透過性を低下させる虞がある。

【0076】そこで本発明では、無機系紫外線カット剤を用いる場合には、平均粒径が可視光の波長よりも短い微粒子状カット剤を用いる。微粒子状の無機系紫外線カット剤を用いると、自然光透過性を低下させることなく、紫外線をカットできる。

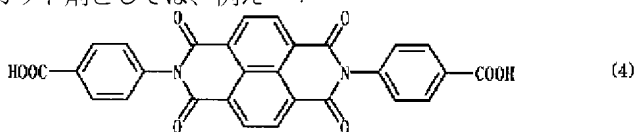
【0077】無機系紫外線カット剤の平均粒径は、例えば、100nm以下、好ましくは70nm以下、さらに好ましくは40nm以下である。なお無機系紫外線カット剤の平均粒径は、通常、10nm以上である。

【0078】なお無機系紫外線カット剤を用いる場合においても、前記低分子系紫外線カット剤を用いる場合と同様に、内部層の一部又は全部（好ましくは全部）に紫外線カット剤を含有させてもよい。内部層に紫外線カット剤を含有させると、無機系紫外線カット剤が昇華性を有する場合であっても、紫外線カット剤の歩留まりを高めることができ、フィルムの紫外線カット性を高めることができる。

【0079】紫外線カット剤（有機系紫外線カット剤、無機系紫外線カット剤）は、上述の練り込み以外の方法、例えば、フィルムに塗布又は含浸させる方法によってフィルムに含有させてもよいが、好ましくは練り込みによってフィルムに含有させる。練り込みによれば、紫外線カット層の厚みを厚くでき、フィルムの紫外線カット性を高めることができる。

【0080】ポリエステル系フィルム中の紫外線カット剤の含有量は、紫外線カット剤の種類に応じて適宜選択できるが、例えば、0.1～50質量％程度、好ましくは0.3～40質量％程度、さらに好ましくは0.5～30質量％程度である。なお低分子系紫外線カット剤を使用する場合、前記使用量の上限はもっと小さくてもよく、例えば上限は、10質量％程度、好ましくは5質量％程度であってもよい。

【0081】低分子系紫外線カット剤としては、例えば *



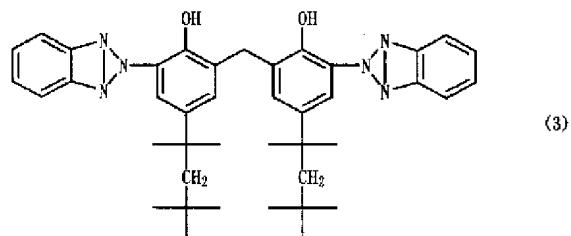
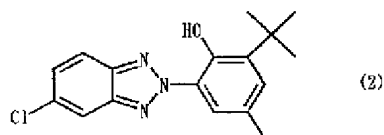
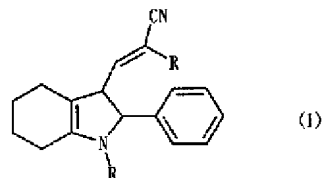
【0085】無機系紫外線カット剤としては、チタン系紫外線カット剤（酸化チタンなど）などが挙げられる。

【0086】上記のようにして得られた本発明の熱収縮

*ば、インドール系紫外線カット剤〔「ボナソープ3901」などの下記式（1）で表される化合物など〕、ベンゾトリアゾール系紫外線カット剤〔「チヌビン326」などの下記式（2）で表される化合物；「LA-31」などの下記式（3）で表される化合物など〕、ベンゾフェノン系紫外線カット剤、シアノアクリレート系紫外線カット剤、フェニルサリシレート系紫外線カット剤などが挙げられる。

【0082】

【化1】



【0083】（式中、Rはアルキル基を示す）高分子系紫外線カット剤としては、種々の慣用の高分子系紫外線カット剤が使用できる。好ましい高分子系紫外線カット剤には、紫外線吸収性モノマー（ナフタリイミド系化合物など）から得られるポリマーが含まれる。例えば、酸成分としてナフタレンジカルボン酸と下記式（4）で表されるナフタリイミド系化合物とを含む共重合ポリエステル（三菱化学（株）製「ノバペックスU110」など）などが使用できる。

【0084】

【化2】

性ポリエステル系フィルムの厚みは特に限定するものではないが、例えば、ラベル用熱収縮性ポリエステル系フィルムとしては、10～200μmが好ましく、20～

100 μmがさらに好ましい。

【0087】上述のようにして得られた熱収縮性ポリエステル系フィルムは、必要に応じて印刷した後（印刷工程）、ラベル（筒状ラベル）状、チューブ状、袋状などの形態に加工し、ボトルに装着した後、熱収縮させることによって容器に密着させることができる。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ラベル（筒状ラベル）に加工した状態で、筒の軸方向に対する圧縮強さに優れているのが望ましい。圧縮強さが不足すると、ラベルをボトルに高速装着する際に装着不良が生じる場合がある。前記圧縮強さは、例えば、筒（ラベル）を立てて置いて、筒の上に300g以上の重りを置いても、筒が潰れない程度の強さである。

【0088】なおラベル（筒）の圧縮強さは、フィルム厚みを調節することにより制御できる。

【0089】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施する場合は、本発明に含まれる。

【0090】実施例及び比較例では、下記に示すポリエステルを使用した。

【0091】ポリエステルA：ポリエチレンテレフタレート（固有粘度＝0.75dl/g）

ポリエステルB：酸成分100モル%中、テレフタル酸成分が100モル%であり、多価アルコール成分100モル%中、エチレングリコール成分が68モル%、1,4-シクロヘキサジメタノール成分が32モル%である共重合ポリエステル（固有粘度＝0.80dl/g）

ポリエステルC：ポリブチレンテレフタレート（固有粘度＝1.20dl/g）

ポリエステルD：酸成分100モル%中、テレフタル酸成分が100モル%であり、多価アルコール成分100モル%中、エチレングリコール成分が70モル%、ネオペンチルグリコール成分が30モル%である共重合ポリエステル（固有粘度＝0.80dl/g）

また実施例および比較例で得られたフィルムの組成及び物性の測定方法は、以下の通りである。

【0092】（1）フィルム組成

フィルムを、クロロホルムD（ユーリソップ社製）とトリフルオロ酢酸D1（ユーリソップ社製）を10：1（体積比）で混合した溶媒に溶解させて、試料溶液を調製し、NMR（「GEMINI-200」；Varian社製）を用いて、温度23℃、積算回数64回の測定条件で試料溶液のプロトンのNMRを測定した。NMR測定によって得られるプロトンのピーク強度に基づいて、フィルムを構成するモノマーの構成比率を算出した。

【0093】（2）熱収縮率

フィルムを10cm×10cmの正方形に裁断し、下記

（A）又は（B）の条件でフィルムを収縮させた。

【0094】（A）温度70℃±0.5℃の温水中に、無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、温度25℃±0.5℃の水中に10秒間浸漬する

（B）温度85℃±0.5℃の温水中に、無荷重状態で5秒間浸漬して熱収縮させた後、温度25℃±0.5℃の水中に10秒間浸漬する。

【0095】収縮後の試料の縦方向および横方向の長さを測定し、下記式に従って、熱収縮率を求めた。

熱収縮率（%）＝100×（収縮前の長さ－収縮後の長さ）÷（収縮前の長さ）

なお最も収縮率の大きい方向を最大収縮方向とした。

【0096】（3）紫外線透過率

フィルムを38mm×13mmの形状に裁断した。ダブルビーム分光光度計〔（株）日立製作所製；U-2001〕に前記裁断フィルムをセットし、所定波長（380nm、400nm）の紫外線透過率を測定した。

【0097】（4）ヘーズ値

積分球式光線透過率測定装置〔日本電飾工業（株）製；1001DP〕を用い、JIS K 7105に準じてヘーズ値を測定した。

【0098】（5）フィルム厚みの均一性

フィルムを長さ50cm、幅5cmに裁断した（厚み測定用試料）。前記試料を20枚用意し、各試料について接触式厚み計〔「KG60/A」；アンリツ（株）製〕を用いて長さ方向に厚みを測定し、下記式に基づいて厚み分布を求め、その平均値をフィルムの厚み分布とした。

【0099】厚み分布＝（最大厚み－最小厚み）／平均厚み×100

前記厚み分布の測定結果を下記基準に照らして、フィルム厚みの均一性を評価した。

【0100】

○：厚み分布が6%以下

△：厚み分布が6%超、10%未満

×：厚み分布が10%以上

（6）収縮仕上がり性

熱収縮性フィルムを紙管に巻いた状態で温度30±1℃、相対湿度85±2%に制御した恒温恒湿器内に250時間放置した後、該恒温恒湿器から取り出して草色、金色、及び白色のインキで3色印刷した。この印刷フィルムを裁断し、ヒートシールしてラベル（筒状ラベル）を製造した。次いで、容量300mlのガラス瓶にラベルを装着した後、170℃（風速12m/秒）の熱風式熱収縮トンネルの中を15秒間通過させて、ラベルを収縮させた。外観不良（収縮白化、収縮斑、ラベル端部の折れこみ、ラベル端部の花びら状化）の程度を目視で判断し、下記基準に従って評価した。

【0101】

5：仕上がり性最良

- 4：仕上がり性良
 3：外観不良少し有り（2ヶ所以内）
 2：外観不良有り（3～5ヶ所）
 1：外観不良多い（6ヶ所以上）

（7）設備汚染性

ポリエステルをTダイから押出して、キャストイングロールで急冷して製膜する際に、150m製膜した後のキャストイングロールの汚れの程度を目視にて観察し、下記基準に従って評価した。なおキャストイングロールとしては、ハードクロムメッキしたキャストイングロールを用い、該ロールにフィルムを静電密着させながら製膜した。

【0102】

- ：ロール表面の汚れなし
 △：ロール表面の汚れが生じるものの、製膜可能
 ×：ロール表面の汚れが激しくなり、静電密着性が低下し、フィルムにピンナーバブルが発生する。

【0103】実施例1

ポリエステルA、ポリエステルB、及びポリエステルCを、ポリエステルA：ポリエステルB：ポリエステルC＝28：52：20（質量比）となるように混合し、この混合ポリエステル99質量部に対して紫外線カット剤（チバスペシャリティケミカルズ社製；商品名 チヌビン326）を1質量部加え、コア層用ポリエステルとした。

【0104】ポリエステルA、ポリエステルB、及びポリエステルCを、ポリエステルA：ポリエステルB：ポリエステルC＝28：52：20（質量比）となるように混合し、この混合ポリエステル99質量部に対して紫外線カット剤（チバスペシャリティケミカルズ社製；商品名 チヌビン326）を1質量部加え、スキン層用ポリエステルとした。

【0105】前記コア層用ポリエステルとスキン層用ポリエステルとをTダイから温度280℃で共押出しし、キャストイングロール（表面温度25℃）で急冷することにより3層（スキン層／コア層／スキン層）の積層未延伸フィルムを得た。なおスキン層／コア層／スキン層の延伸後の厚みの比率が12.5μm／25μm／12.5μmとなるように、各層用のポリエステルの押出し量を調節した。前記未延伸フィルムを表面温度が88℃になるまで予備加熱した後、テンターを用いて温度78℃で横方向に3.9倍延伸し、続いて温度76℃で10秒間熱処理を行って、厚さ50μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。得られたフィルム中のジカルボン酸成分及び多価アルコール成分の組成と物性値を表2に示す。

【0106】実施例2～5及び比較例1～4

コア層用ポリエステル、スキン層用ポリエステル、紫外線カット剤の種類及びその量を表1に示すように変更する以外は、実施例1と同様にして熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。得られたフィルム中のジカルボン酸成分及び多価アルコール成分の組成と物性値を表2に示す。

【0107】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	TiO ₂ (純度250nm)
	ポリエステルA	ポリエステルB	ポリエステルC	ポリエステルD	ポリエステルE	ポリエステルF	ポリエステルG	ポリエステルH	ポリエステルI	ポリエステルJ	ポリエステルK
ポリエステルA	28	28	28	28	28	26	28	28	28	28	28
ポリエステルB	52	52	52	52	52	—	52	52	52	52	52
ポリエステルC	20	20	20	20	20	24	20	20	20	20	20
ポリエステルD	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
紫外線カット剤	チヌビン 326	チヌビン 326	チヌビン 326	チヌビン 326	チヌビン 326	チヌビン 326	チヌビン 326	チヌビン 326	チヌビン 326	チヌビン 326	チヌビン 326
ポリエステル／紫外線カット剤 (質量比)	99／1	99.5／0.5	70／30	98／2	99／1	100／0	99.9／0.1	99.5／0.5	99.5／0.5	99.5／0.5	95／5
ポリエステルA	28	28	28	28	28	26	28	28	28	28	28
ポリエステルB	52	52	52	52	52	—	52	52	52	52	52
ポリエステルC	20	20	20	20	20	24	20	20	20	20	20
ポリエステルD	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
紫外線カット剤	チヌビン 326	チヌビン 326	チヌビン 326	チヌビン 326	チヌビン 326	チヌビン 326	チヌビン 326	チヌビン 326	チヌビン 326	チヌビン 326	チヌビン 326
ポリエステル／紫外線カット剤 (質量比)	99／1	99.5／0.5	70／30	98／2	99／1	100／0	99.9／0.1	99.5／0.5	99.5／0.5	99.5／0.5	95／5

【0108】

【表2】

表 2

フィルム組成	酸成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
		TPA	100	100	100	100	100	100	100	100
多価アルコール成分	EG	61.3	61.4	61.6	61.3	61.3	60.5	61.1	61.3	61.5
	CHDM	17.5	17.5	17.3	17.5	17.5	—	17.5	17.5	17.4
	NPG	—	—	—	—	—	15.1	—	—	—
	BD	19.1	19.1	19.1	19.0	19.1	22.4	19.1	19.1	19.1
種類	DEG	2.1	2.0	2.0	2.2	2.1	2.0	2.3	2.1	2.0
	フィルム全体に対する量	チズピン326	ボナゾーブ3901	ノバソープU110	チズピン326	ボナゾーブ3901	—	チズピン326	チズピン326	チズピン326 (粒径250nm)
紫外線透過率 (%)	カット剤の有無	1.0質量%	0.5質量%	30.0質量%	1.0質量%	0.5質量%	—	0.1質量%	0.5質量%	5.0質量%
	コート層	有り	有り	有り	有り	有り	無し	有り	有り	有り
紫外線透過率 (%)	スキャン層	有り	有り	有り	無し	無し	無し	有り	有り	有り
	380nm	0	1	0	0	2	81	63	27	0
フィルムヘーズ (%)	400nm	20	1	52	20	57	82	78	78	0
	70℃・最大収縮方向	5.1	5.0	5.4	6.0	5.2	5.0	5.0	5.2	89.8
熱収縮率 (%)	70℃・直交方向	26.5	27.8	25.0	26.5	27.0	30.0	26.8	27.0	25.0
	70℃・直交方向	1.0	0.8	1.0	1.0	0.8	1.0	0.8	1.0	1.0
	85℃・最大収縮方向	56.5	57.0	56.0	56.8	56.0	60.5	56.5	57.0	55.5
	85℃・直交方向	2.5	2.8	3.0	2.0	2.6	3.0	3.0	2.2	2.8
厚みの均一性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
厚み分布		4.8	4.5	5.5	6.2	4.7	5.3	4.6	5.0	5.8
収縮仕上がり性		5	5	5	5	6	3	5	5	4
製造法特性		△	△	○	○	○	○	△	△	○

【0109】なお表中、各略記号の意味は以下の通りである。

【0110】TPA：テレフタル酸

E G : エチレングリコール

CHDM: 1, 4-シクロヘキサンジメタノール

NPG:ネオペンチルグリコール

BD: 1, 4-ボタンジオール

DEG: ジエチレングリコール

【0 1 1 1】

【発明の効果】本発明のポリエステル系フィルムによれ

ば、1、4-シクロヘキサジメタノール成分を所定量含有しているため、収縮仕上がり性を高めることができる。しかも紫外線カット剤をフィルムに含有させると共に、紫外線カット剤の種類や含有形態などを適切に選択するなどの手段によって、高いヘーズ値を維持しながら、波長380~400nmの紫外線をカットしているため、本発明のフィルムを用いて容器を被覆した場合に、内容物の視認性を低下させることなく紫外線をカットでき、内容物の着色や変質を防止できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	
// B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	
	105:02		105:02
	105:32		105:32
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	
	9:00		9:00
(72)発明者 武川 善紀 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内		F ターム(参考) 4F071 AA44 AB18 AC19 AD02 AE05 AF30 AF30Y AF32 AF32Y AF61 AF61Y AH06 BA01 BB06 BB07 BC01 BC02 BC17	
(72)発明者 伊藤 勝也 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内		4F100 AH07 AK41A AK41B AK41C AK41K BA03 BA06 BA10A BA10C CA07A CA07B CA07C	
(72)発明者 米田 茂 大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 東洋紡績株式会社本社内		DE01A DE01B DE01C EJ37 GB15 GB90 JJ10 JN01A JN01B JN01C JN08A JN08B	
(72)発明者 野瀬 克彦 大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 東洋紡績株式会社本社内		JN08C YY00A YY00B YY00C 4F210 AA24A AB14 AC03 AE01 AG01 AG03 AH54 AH81 AR12 RC02 RG04 RG09 RG43 RG67 4J002 CF031 CF041 CF051 CF061 CF071 CF081 CF132 CF141 DE136 EE036 EH126 ET006 EU026 EU166 EU176 FD052 FD056	